

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

REC'D 10 SEP 2004	
WIPO	PCT



EP04/08539

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 35 785.8 ✓

**Anmeldetag:** 05. August 2003 ✓

**Anmelder/Inhaber:** Umicore AG & Co KG, 63457 Hanau/DE

**Bezeichnung:** Katalysatoranordnung und Verfahren zur  
Reinigung des Abgases von mager betriebenen  
Verbrennungsmotoren

**IPC:** B 01 D, F 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

Ebert

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

## Katalysatoranordnung und Verfahren zur Reinigung des Abgases von mager betriebenen Verbrennungsmotoren

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Abgasreinigung von mager betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere die Abgasreinigung von Dieselmotoren. Die Erfindung beschreibt eine Katalysatoranordnung und ein Verfahren zur Abgasreinigung dieser Motoren.

Mager betriebene Verbrennungsmotoren werden im folgenden auch als Magermotoren bezeichnet. Sie werden mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Ihr Abgas enthält daher neben den üblichen Schadstoffen Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Partikeln (PM) einen hohen Anteil von bis zu 15 Vol.-% Sauerstoff, so daß das Abgas netto oxidierend wirkt. Daher lassen sich die für stöchiometrisch betriebene Verbrennungsmotoren üblichen Abgasreinigungsverfahren mittels Dreiweg-Katalysatoren nicht anwenden. Insbesondere bereitet die Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff in der oxidierenden Abgasatmosphäre erhebliche Schwierigkeiten.

Die Hauptkomponenten der Stickoxide im Abgas von Magermotoren sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), wobei Stickstoffmonoxid den größten Anteil bildet. Je nach Betriebsbedingungen des Verbrennungsmotors beträgt der Anteil von Stickstoffmonoxid an den Gesamtstickoxiden 60 bis 95 Vol.-%.

Zur Reduktion von Stickoxiden in oxidierenden Abgasen ist schon seit langem das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR = Selective Catalytic Reduction) bekannt. Hierbei wird dem Abgas als Reduktionsmittel Ammoniak zugegeben und dieses Gasgemisch dann über einen Katalysator für die selektive katalytische Reduktion geleitet (SCR-Katalysator). Am SCR-Katalysator werden die Stickoxide selektiv mit dem Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Dieses Verfahren wird heute großtechnisch bei der Reinigung von Kraftwerksabgasen eingesetzt. Typische SCR-Katalysatoren enthalten als katalytisch aktive Komponenten zum Beispiel Feststoffsäuren aus dem System TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>. Andere SCR-Katalysatoren basieren auf mit Übergangsmetallen ausgetauschten, säurebeständigen Zeolithen, wie zum Beispiel dealuminierten Y-Zeolith, Mordenit, Silicalit oder ZSM-5. Die Arbeitstemperatur dieser Katalysatoren liegt etwa zwischen 300 und 500 °C.

Wegen der Notwendigkeit, dem Abgas ein Reduktionsmittel zusetzen zu müssen, ist das SCR-Verfahren für den Einsatz in mobilen Anwendungen sehr aufwendig. Als Alternative zum SCR-Verfahren wurde daher die NO<sub>x</sub>-Speichertechnologie entwickelt. Hierbei werden die im mageren Abgas enthaltenen Stickoxide auf einem Stickoxid-Speicherkatalysator in Form von Nitraten zwischengespeichert. Nach Erschöpfung der Speicherkapazität des Speicherkatalysators muß er regeneriert werden. Hierzu wird der Verbrennungsmotor kurzzeitig mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben, das heißt dem Luft/Kraftstoff-Gemisch wird mehr Kraftstoff zugeführt als mit der Verbrennungsluft vollständig verbrannt werden kann – das Abgas ist fett. Es enthält also noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Im fetten Abgas werden die gespeicherten Nitrate zu Stickoxiden zersetzt und mit den im fetten Abgas enthaltenen unverbrannten Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Zur Speicherung der Stickoxide in Form von Nitraten enthalten Stickoxid-Speicherkatalysatoren basische Komponenten wie die Metalloxide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, aber auch Seltenerdmetalle wie Ceroxid und Lanthanoxid. Bevorzugt werden Bariumoxid und Strontiumoxid eingesetzt. Außerdem enthalten die Stickoxid-Speicherkatalysatoren noch katalytisch aktive Edelmetalle, zumeist Platin. Aufgabe dieser Edelmetalle ist es, das im Abgas überwiegend vorhandene Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid zu oxidieren. Erst dieses ist in der Lage, unter Mitwirkung des Wasserdampfes im Abgas mit den Speicherkomponenten zu Nitraten zu reagieren. Während der Regeneration des Speicherkatalysators erfolgt an den katalytisch aktiven Edelmetallen die Reduktion der desorbierten Stickoxide zu Stickstoff und Wasser.

Wesentlich für die Anwendung der Stickoxid-Speichertechnologie für die Reinigung der Abgase von Magermotoren ist ein zyklischer Betrieb des Motors mit einem mageren und einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch. Der Magerbetrieb ist dabei der normale Fahrbetrieb des Magermotors. Während dieser Betriebsphase werden die Stickoxide im Abgas vom Speicherkatalysator gespeichert (Speicherphase). Während des Fettbetriebs werden die Stickoxide wieder desorbiert und umgesetzt (Desorptionsphase). Die Speicherphase dauert gewöhnlich 1 bis 2 Minuten, während die Desorptionsphase nur einen kurzen Zeitraum von 5 bis 20 Sekunden benötigt.

Zur Verbesserung der beiden beschriebenen Verfahren bei der Anwendung auf die Reinigung der Abgase von Magermotoren sind verschiedene Lösungen bekannt geworden. Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 733 354 A1 beschreibt ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion, wobei das für die Reduktion benötigte Ammoniak aus den im Abgas enthaltenen Stickoxiden erzeugt wird. Die Abgasreinigungsanla-

ge enthält zu diesem Zweck einen Dreiweg-Katalysator und einen nachgeschalteten SCR-Katalysator. Der Magermotor wird wie bei der Stickoxid-Speichertechnologie abwechselnd mit fettem und magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Während des Betriebs mit fettem Luft/Kraftstoff-Gemisch wird aus den im Abgas enthaltenen Stickoxiden am Dreiweg-Katalysator Ammoniak gebildet. Das Ammoniak wird während dieser Phase auf dem nachgeschalteten SCR-Katalysator gespeichert. Während des Betriebs mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch passieren die Stickoxide den Dreiweg-Katalysator und werden am SCR-Katalysator unter Verbrauch des zuvor gespeicherten Ammoniaks selektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Bei dem von der EP 0 733 354 A1 beschriebenen Verfahren wird also das Ammoniak an Bord des Fahrzeugs erzeugt und muß nicht separat dem Abgas zudosiert werden.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE 198 20 828 A1 beschreibt eine Verbesserung des Verfahrens der EP 0 733 354 A1. Zu diesem Zweck wird vor dem Dreiweg-Katalysator ein Stickoxid-Speicherkatalysator angeordnet. Der Stickoxid-Speicherkatalysator speichert während der Magerphasen den Großteil der im Abgas enthaltenen Stickoxide. Während der Fettphase werden die Stickoxide desorbiert und teilweise vom Dreiweg-Katalysator zu Ammoniak umgesetzt. Die von der DE 198 20 828 A1 beschriebene Abgasreinigungsapparatur soll einen gegenüber der Apparatur der EP 0 733 354 A1 verbesserten Umsetzungsgrad für die Stickoxide aufweisen.

Beide Lösungswege sind jedoch apparativ sehr aufwendig. Sie erfordern wenigstens zwei voneinander getrennte Katalysatoreinheiten und der mit ihnen erzielbare Umsatz an Stickoxiden muß weiter verbessert werden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Apparatur zur Verfügung zu stellen, die wesentlich einfacher aufgebaut ist als die aus dem Stand der Technik bekannten Apparaturen und eine weitere Verbesserung des Stickoxidumsatzes ermöglicht.

Diese Aufgabe wird durch eine Katalysatoranordnung gelöst, die einen offenporigen, porösen Trägerkörper mit einer Eintrittsoberfläche und einer Austrittsoberfläche für das Abgas enthält. Die Katalysatoranordnung ist dadurch gekennzeichnet, daß Ein- und Austrittsoberfläche des Trägerkörpers mit unterschiedlichen, katalytisch aktiven Schichten beschichtet sind, wobei die Katalysatorschicht auf der Austrittsoberfläche von einem Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion gebildet wird und die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche in der Lage ist, unter mageren Abgasbedingungen Stickoxide zu speichern und unter fetten Abgasbedingungen Stickoxide zu Ammoniak umzusetzen.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand der Figuren 1 und 2 näher erläutert. Es zeigen:

**Figur 1:** Aufbau eines erfindungsgemäß beschichteten Wandflußfilters

**Figur 2:** NO<sub>x</sub>-Umsatzkurven für die Katalysatoranordnungen 1 bis 4 gemäß den Beispielen

5

Erfindungsgemäß enthält die Katalysatoranordnung nur eine Katalysatoreinheit mit zwei unterschiedlichen Katalysatoren, wobei diese unterschiedlichen Katalysatoren sich nicht direkt berühren, sondern auf der Katalysatoreinheit nur eng benachbart sind. Zwischen ihnen liegt der offenporige Trägerkörper. Dieser Trägerkörper kann zum Beispiel als Scheibe ausgebildet sein, durch die das Abgas senkrecht hindurchtritt. Bevorzugt wird jedoch ein Wandflußfilter als Trägerkörper eingesetzt, wie es zur Entfernung von Rußpartikeln aus dem Abgas von Dieselmotoren verwendet wird.

Figur 1 zeigt einen Querschnitt der erfindungsgemäßen Katalysatoranordnung unter Verwendung eines Wandflußfilters als Trägerkörper. Ein Wandflußfilter ist ähnlich aufgebaut wie die bekannten Katalysator-Trägerkörper in Wabenform aus einem keramischen Material. Ein solcher Wabenkörper (1) ist von einer Eintritts-Stirnfläche (2) zu einer Austritts-Stirnfläche (3) von einer Vielzahl eng benachbarter Strömungskanäle (4, 5) für das Abgas durchzogen. Bei einem Wandflußfilter sind diese Strömungskanäle wechselseitig mit einem keramischen Stopfen (6) verschlossen, so daß Eingangskanäle (4) und Ausgangskanäle (5) gebildet werden. Auf Grund dieser Konstruktion muß das Abgas auf seinem Weg von der Eintritts-Stirnfläche zur Austritts-Stirnfläche des Trägerkörpers durch die porösen Trennwände (7) zwischen den Strömungskanälen fließen. Die Eintrittsoberfläche für das Abgas wird in diesem Fall von den Wandflächen der Eingangskanäle (4) gebildet und trägt die erste Katalysatorschicht (8). Die Wandflächen der Ausgangskanäle bilden die Austrittsoberfläche und sind mit der zweiten Katalysatorschicht (9) beschichtet.

Die beiden Katalysatorschichten (8, 9) sind räumlich voneinander durch den porösen Trägerkörper getrennt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Dicke des Trägerkörpers möglichst gering zu halten. Bevorzugt sollten Eintritts- und Austrittsoberfläche einen Abstand von weniger als 1, insbesondere weniger als 0,5 mm aufweisen. Der Trägerkörper muß eine offenporige Struktur besitzen, damit das Abgas durch ihn hindurchströmen kann. Bevorzugt werden Trägerkörper aus einem keramischen Material wie zum Beispiel Cordierit, Siliciumcarbid oder Aluminiumtitanat verwendet.

30

Die Katalysatoren werden in Form von sogenannten Dispersionsbeschichtungen auf die Ein- und Austrittsoberfläche der Katalysatoranordnung aufgebracht. Diese Beschichtungen bestehen aus feinteiligen, oxidischen Trägermaterialien, auf denen die katalytisch aktiven Komponenten in hochdispenser Form aufgebracht sind. Die Partikeldurchmesser der oxidischen Trägermaterialien liegen gewöhnlich zwischen 5 und 9  $\mu\text{m}$ , und der Katalysator dringt je nach Wahl des mittleren Porendurchmessers des Filtermaterials kaum in den Filterkörper ein.

Im Gegensatz dazu führt eine Imprägnierung mit einer Lösung von Vorläuferverbindungen von katalytisch aktiven Komponenten zu einer Durchdringung des Filterkörpers mit diesen Komponenten. Es hat sich gezeigt, daß die vorteilhafte Trennung der beiden Katalysatorschichten auch dann noch in ausreichendem Maße gegeben ist, wenn zuerst einer der beiden Katalysatoren durch Imprägnierung in den Filterkörper selbst eingebracht und danach der zweite Katalysator in Form einer Dispersionsbeschichtung auf die Ein- oder Austrittsoberfläche des Filterkörpers aufgebracht wird.

Prinzipiell können Eintrittsoberfläche und Austrittsoberfläche mit verschiedenartigen Kombinationen von unterschiedlichen Katalysatoren belegt werden. Nützliche Kombinationen sind ein Dreiweg-Katalysator oder ein Stickoxid-Speicherkatalysator auf der Eintrittsoberfläche und ein SCR-Katalysator auf der Austrittsoberfläche oder die Kombination eines SCR-Katalysators, eines Stickoxid-Speicherkatalysators, eines HC-DeNOx-Katalysators oder eines Kohlenwasserstoff-Speichermaterials auf der Eintrittsoberfläche mit einem Diesel-Oxidationskatalysators auf der Austrittsoberfläche. Ebenso kann ein Dreiweg-Katalysator auf der Eintrittsoberfläche mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator auf der Austrittsoberfläche kombiniert werden. Zweckmäßig ist auch die Kombination eines Stickoxid-Speicherkatalysators auf der Eintrittsoberfläche mit einem Diesel-Oxidationskatalysators auf der Austrittsoberfläche.

Für die Behandlung des Abgases von Magermotoren wird erfindungsgemäß auf der Eintrittsoberfläche bevorzugt ein Katalysator (8) aufgebracht, der zumindest einen Teil der im Abgas enthaltenen Stickoxide unter mageren Betriebsbedingungen adsorbieren und unter fetten Abgasbedingungen einen Teil der dabei desorbierten Stickoxide zu Ammoniak umsetzen kann. Zur Durchführung der selektiven katalytischen Reduktion wird die Austrittsoberfläche mit einem SCR-Katalysator (9) beschichtet.

Der Katalysator (8) kann in diesem Fall ein Stickoxid-Speicherkatalysator oder ein Dreiweg-Katalysator sein. Während bei einem Stickoxid-Speicherkatalysator die Stickoxid-Speicherfunktion unter mageren Abgasbedingungen besonders ausgeprägt und die

Fähigkeit zur Bildung von Ammoniak aus den gespeicherten Stickoxiden ein Nebenprodukt ist, liegen diese Verhältnisse bei einem Dreiweg-Katalysator gerade umgekehrt. Es sind aber auch zwischen diesen beiden Extremen liegende Katalysatoren einsetzbar, wie zum Beispiel ein Dreiweg-Katalysator, dessen Speicherfähigkeit für Stickoxide durch Zugabe von Stickoxid-Speicherkomponenten erhöht ist. Der Katalysator auf der Eintrittsoberfläche kann auch als Doppelschichtkatalysator ausgeführt werden, bei dem eine Schicht durch einen Stickoxid-Speicherkatalysator und die zweite Schicht durch einen Dreiweg-Katalysator gebildet sind.

Die optimale Zusammensetzung des Katalysators auf der Eintrittsoberfläche des Trägerkörpers hängt letztendlich von den Eigenschaften des Verbrennungsmotors und seines Emissionsspektrums an Schadstoffen ab und kann vom Fachmann durch einfache Versuche ermittelt werden. Bei einem gegebenen Katalysator für die Eintrittsoberfläche kann auch durch entsprechende Programmierung der Motorsteuerung die Umsetzung der Stickoxide mit der vorgeschlagenen Katalysatoranordnung optimiert werden.

Das zu behandelnde Abgas des Verbrennungsmotors wird in der erfindungsgemäßen Katalysatoranordnung erst durch die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche des Trägerkörpers, dann durch den porösen Trägerkörper und unmittelbar anschließend durch den SCR-Katalysator auf der Austrittsoberfläche geführt. Wie noch durch die Beispiele zu zeigen sein wird, führt diese Anordnung zu einer deutlich verbesserten Umsetzung der Stickoxide im Vergleich zu der bekannten Hintereinanderschaltung von zwei getrennten Katalysatoreinheiten aus einem Stickoxid-Speicherkatalysator und einem SCR-Katalysator.

Die experimentellen Ergebnisse legen nahe, daß hier ein synergetischer Effekt vorliegt. Die Ursachen hierfür liegen vermutlich in der sehr kurzen Wegstrecke zwischen dem Verlassen des Katalysators auf der Eintrittsoberfläche und dem Eintritt in den Katalysator auf der Austrittsoberfläche. Außerdem wird in der erfindungsgemäßen Katalysatoranordnung das Abgas gezwungen, durch die Katalysatorschichten hindurchzuströmen, während die Abgase bei konventionellen Wabenkatalysatoren tangential an den Katalysatorschichten vorbeigeführt werden und eine Wechselwirkung mit der Katalysatorschicht nur durch Diffusionseffekte stattfindet. Dagegen findet bei der erfindungsgemäßen Katalysatoranordnung eine erzwungene Wechselwirkung mit den Katalysatorschichten statt.

Weiterhin ist bei dieser Anordnung vorteilhaft, daß die edelmetallhaltige Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche von dem auf der Austrittsoberfläche aufgebracht

SCR-Katalysator durch den im wesentlichen inerten, porösen Trägerkörper klar getrennt ist. Die räumliche Trennung vermindert nämlich eine möglicherweise schädliche Wechselwirkung zwischen den beiden unterschiedlichen Katalysatoren. So ist es bekannt, daß vanadinhaltige SCR-Katalysatoren bei Kontakt mit anderen hochoberflächigen Trägerkatalysatoren durch thermische Migration des Vanadins deaktiviert werden können.

Bevorzugt wird für die Katalysatorschicht auf der Eintrittsseite ein Stickoxid-Speicherkatalysator eingesetzt, der zur Speicherung der Stickoxide basische Verbindungen der Erdalkalimetalle und katalytisch aktive Platingruppenmetalle enthält. Als Erdalkalimetalle werden bevorzugt Barium und/oder Strontium verwendet, die in den Katalysator in Form von Oxiden, Hydroxiden oder Carbonaten eingebracht sein können. Bevorzugt Platingruppenmetalle sind Platin und/oder Rhodium, welche auf einem separaten Trägermaterial wie zum Beispiel aktivem Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid oder Titanoxid oder auf einem Cer/Zirkon-Mischoxid in feinverteilter Form aufgebracht sind. Besonders vorteilhaft ist ein Stickoxid-Speicherkatalysator, welcher Bariumcarbonat als Speicherkomponente sowie Platin und Rhodium auf einem Cer/Zirkon-Mischoxid und zusätzlich aktives Aluminiumoxid enthält.

Der SCR-Katalysator auf der Austrittsseite enthält bevorzugt wenigstens einen mit einem Übergangsmetall, insbesondere mit Eisen, Kupfer, Cer oder Mangan, ausgetauschten Zeolithen. Alternativ kann auch ein Katalysator auf der Basis eines Feststoffsäuresystems  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2/\text{SO}_3$  eingesetzt werden. Bevorzugte Feststoffsäuresysteme sind  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  in Verbindung mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$  oder  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ .

In den folgenden Untersuchungen wurden die mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator und einem SCR-Katalysator in unterschiedlichen Kombinationen erzielbaren Stickoxid-Umsätze in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor der Katalysatoranordnung gemessen. Stickoxid-Speicherkatalysator und SCR-Katalysator besaßen folgende Zusammensetzungen.

#### **Stickoxid-Speicherkatalysator:**

Zur Anfertigung der Stickoxid-Speicherbeschichtungen wurde zunächst ein Cer/Zirkon-Mischoxid (Gewichtsverhältnis 70/30) mit Platin und Rhodium im Gewichtsverhältnis 10/1 durch Porenvolumenimprägnierung belegt. Dieses Material wurde dann zusammen mit Aluminiumoxid und Bariumcarbonat zu einer Beschichtungssuspension verarbeitet.



**SCR-Katalysator:**

Ein H-ZSM-5 Zeolith (Molverhältnis  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ) wurde im Rahmen seiner Austauschkapazität mittels Feststoffionenaustausch ausgehend von Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) mit Eisen ausgetauscht und anschließend in Wasser suspendiert. Der ausgetauschte Zeolith enthielt 3,5 Gew.-% Eisen, berechnet als Oxid.

**Vergleichsbeispiel 1:**

Die Eintrittsoberfläche eines Wandflußfilters aus Cordierit mit einem Durchmesser von 25,4 mm, einer Länge von 152,4 mm und einer Zelldichte von  $46,5 \text{ cm}^{-2}$  (300 cpsi) wurde mit der Beschichtungssuspension für den Stickoxid-Speicherkatalysator beschichtet. Nach Entfernen von überschüssiger Beschichtungssuspension wurde die Beschichtung getrocknet und bei  $500^\circ\text{C}$  calciniert. Das beschichtete Filter wies eine Beschichtungskonzentration von 150 g pro Liter des Filterkörpers auf, davon 1,94 g/l Platin und 12,1 g/l Barium, berechnet als Bariumoxid.

Der so hergestellte Stickoxid-Speicherkatalysator wird im folgenden als Katalysatoranordnung K1 bezeichnet.

**Vergleichsbeispiel 2:**

Es wurde ein weiterer Stickoxid-Speicherkatalysator gemäß Vergleichsbeispiel 1 angefertigt und mit einem SCR-Katalysator kombiniert, der durch Beschichten der Eintrittsoberfläche eines weiteren Filterkörpers mit der Zeolith-Suspension, trocknen und calcinieren gewonnen wurde. Die Beschichtungskonzentration betrug in diesem Fall 100 g/l Filterkörper.

Stickoxid-Speicherkatalysator und nachgeschalteter SCR-Katalysator bilden die Katalysatoranordnung K2.

**Vergleichsbeispiel 3:**

Die Eintrittsoberfläche eines weiteren Filterkörpers mit den schon genannten Abmessungen wurde mit einer Doppelschicht aus dem SCR-Katalysator und dem Stickoxid-Speicherkatalysator beschichtet. Zu diesem Zweck wurde die Eintrittsoberfläche des Filterkörpers zunächst mit dem SCR-Katalysator (100 g/l) und danach mit dem Stickoxid-Speicherkatalysator (150 g/l) beschichtet.

Der fertige Katalysator wies eine totale Beschichtungskonzentration von 250 g/l Filterkörper auf, davon 1,94 g Platin, 12,1 g Barium, berechnet als Oxid. Er wird im folgenden als Katalysatoranordnung 3 bezeichnet.

#### Beispiel 1:

- 5 Ein weiterer Filterkörper wurde erfindungsgemäß auf seiner Eintrittsoberfläche mit dem Stickoxid-Speicherkatalysator (150 g/l) und auf seiner Austrittsoberfläche mit dem SCR-Katalysator (100 g/l) beschichtet.

Dieser Katalysator wird als Katalysatoranordnung 4 bezeichnet.

#### Anwendungsbeispiel:

Die beschriebenen Katalysatoranordnungen wurden an einer Modellgasanlage bezüglich ihrer Stickoxid-Umsätze in Abhängigkeit von der Abgastemperatur vor der Katalysatoranordnung untersucht.

An der Modellgasanlage wurden die Katalysatoranordnungen abwechselnd mit magerem und fettem Modell-Abgas beaufschlagt und die Stickoxid-Umsätze ermittelt. Die

15 Prüfbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 1:** Prüfbedingungen

		Betriebsphasen	
		mager	fett
Zeit	[s]	80	10
$\lambda^{*)}$		1,5	0,8
NO	[vol.-ppm]	500	500
O <sub>2</sub>	[vol.-%]	8	0
CO <sub>2</sub>	[vol.-%]	10	10
HC	[vol.-ppm]	300	300
CO	[vol.-%]	0	4
H <sub>2</sub>	[vol.-%]	0	1.3
H <sub>2</sub> O	[vol.-ppm]	10	10
N <sub>2</sub>		Rest	Rest

	Betriebsphasen	
	mager	fett
Raumgeschwindigkeit [h <sup>-1</sup> ]	26.000	26.000
Volumenstrom [Nm <sup>3</sup> /h]	1931	1931

<sup>\*)</sup>  $\lambda$  : Luftzahl (auf stöchiometrische Bedingungen normiertes Luft/Kraftstoff-Verhältnis)

Die Meßergebnisse sind in Figur 2 wiedergegeben.

Katalysatoranordnung 1 besteht nur aus einem Stickoxid-Speicherkatalysator. Die in Figur 2 gezeigte NO<sub>x</sub>-Umsatzkurve ist typisch für einen solchen Katalysator. Katalysatoranordnung 2 weist gegenüber Katalysatoranordnung 1 einen hinter dem Stickoxid-Speicherkatalysator angeordneten SCR-Katalysator auf. Hierdurch können die NO<sub>x</sub>-Umsätze vor allem im Temperaturbereich oberhalb von 230 °C erhöht werden, die Breite der Umsatz-Kurve bleibt jedoch annähernd gleich. Unterhalb von 230 °C sind die NO<sub>x</sub>-Umsätze des NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysators alleine und in Kombination mit dem SCR-Katalysator praktisch identisch. Bei diesen tiefen Temperaturen zeigt der SCR-Katalysator im vorliegenden, NO<sub>2</sub>-freien, Modellabgas keinen Umsatz.

Werden SCR-Katalysator und Stickoxid-Speicherkatalysator als Doppelschicht auf der Eintrittsseite des Trägerkörpers aufgebracht (Katalysatoranordnung 3), so verschlechtert sich die Umsatzkurve deutlich gegenüber der alleinigen Verwendung eines Stickoxid-Speicherkatalysators. Bei Temperaturen oberhalb 300 °C weist diese Katalysatoranordnung geringere Umsatzraten als ein reiner Stickoxid-Speicherkatalysator auf. Dies ist zurückzuführen auf eine partielle Vergiftung des SCR-Katalysators durch Edelmetallspuren des Stickoxid-Speicherkatalysators. Diese führen bei höheren Temperaturen zu einer teilweisen Oxidation des im SCR-Katalysator gespeicherten Ammoniaks unter mageren Betriebsbedingungen, beispielsweise zu NO. Dies zeigt den negativen Einfluß eines direkten Kontaktes zwischen Edelmetall-Katalysator und SCR-Katalysator.

Die erfindungsgemäße Katalysatoranordnung 4 zeigt dagegen eine deutliche Verbesserung der NO<sub>x</sub>-Umsatzkurve sowohl im Maximum als auch in der Breite der Kurve. Dies belegt den schon erwähnten synergetischen Effekt der beiden in Strömungsrichtung des Abgases dicht aufeinanderfolgenden Katalysatorschichten. Obwohl diese Anordnung bezüglich der Abfolge der Katalysatoren in Strömungsrichtung des Abgases mit der Katalysatoranordnung 2 identisch ist, ergibt sich bei der erfindungsgemäßen Anordnung eine wesentliche Verbesserung der Umsatzkurve. Das konnte auf der Basis

der bekannten Katalysatoranordnungen nicht erwartet werden. Die erfindungsgemäße Katalysatoranordnung zeigt eine deutlich verbesserte Aktivität über den gesamten Temperaturbereich hinweg, insbesondere im Tief- und Hochtemperaturbereich.

**Patentansprüche**

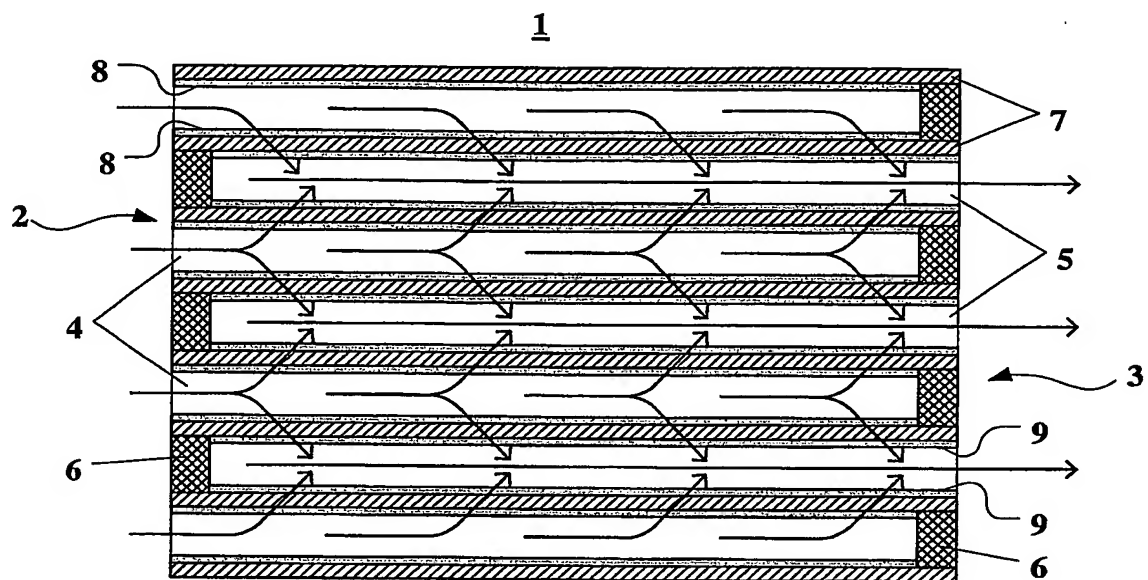
1. Katalysatoranordnung für die Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren aufweisend einen offenporigen, porösen Trägerkörper mit einer Eintrittsoberfläche und einer Austrittsoberfläche für das Abgas,  
5 dadurch gekennzeichnet,  
daß Ein- und Austrittsoberfläche des Trägerkörpers mit unterschiedlichen, katalytisch aktiven Schichten beschichtet sind, wobei die Katalysatorschicht auf der Austrittsoberfläche von einem Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion gebildet wird und die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche in der Lage  
10 ist, unter mageren Abgasbedingungen Stickoxide zu speichern und unter fetten Abgasbedingungen Stickoxide zu Ammoniak umzusetzen.
2. Katalysatoranordnung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche von einem Stickoxid-Speicherkatalysator gebildet wird.
3. Katalysatoranordnung nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Stickoxid-Speicherkatalysator basische Verbindung der Erdalkalimetalle und katalytisch aktive Platingruppenmetalle aufweist.
- 20 4. Katalysatoranordnung nach Anspruch 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Stickoxid-Speicherkatalysator Platin und Rhodium auf einem Cer/Zirkon-Mischoxid und zusätzlich aktives Aluminiumoxid und Bariumcarbonat aufweist.
- 25 5. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der SCR-Katalysator wenigsten einen mit einem Übergangsmetall ausgetauschten Zeolithen aufweist.
- 30 6. Katalysatoranordnung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der SCR-Katalysator ein Feststoffsäuresystem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid oder Titanoxid/Aluminiumoxid oder Titan-

oxid/Siliciumdioxid in Verbindung mit Vanadin, Vanadin/Wolframoxid oder Vanadin/Molybdänoxid aufweist.

7. Katalysatoranordnung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
5 daß die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche von einem Dreiweg-Katalysator gebildet wird.
8. Katalysatoranordnung nach Anspruch 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß der Dreiweg-Katalysator wenigstens ein Edelmetall aus der Platingruppe auf einem hochoberflächigen Trägermaterial und zusätzlich wenigstens eine Sauerstoff-Speicherkomponente auf der Basis von Ceroxid aufweist.
9. Katalysatoranordnung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß es sich bei dem offenporigen, porösen Trägerkörper um ein Wandflußfilter handelt.
10. Verfahren zur Reinigung des Abgases von mager betriebenen Verbrennungsmotoren mit zyklischem Wechsel des dem Motor zugeführten Luft/Kraftstoff-Gemisches von mager zu fett,  
dadurch gekennzeichnet,  
20 daß die Katalysatorschicht auf der Austrittsoberfläche von einem Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion gebildet wird und die Katalysatorschicht auf der Eintrittsoberfläche in der Lage ist, unter mageren Abgasbedingungen Stickoxide zu speichern und unter fetten Abgasbedingungen Stickoxide zu Ammoniak umzusetzen.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es sich bei dem offenporigen, porösen Trägerkörper um ein Wandflußfilter handelt.

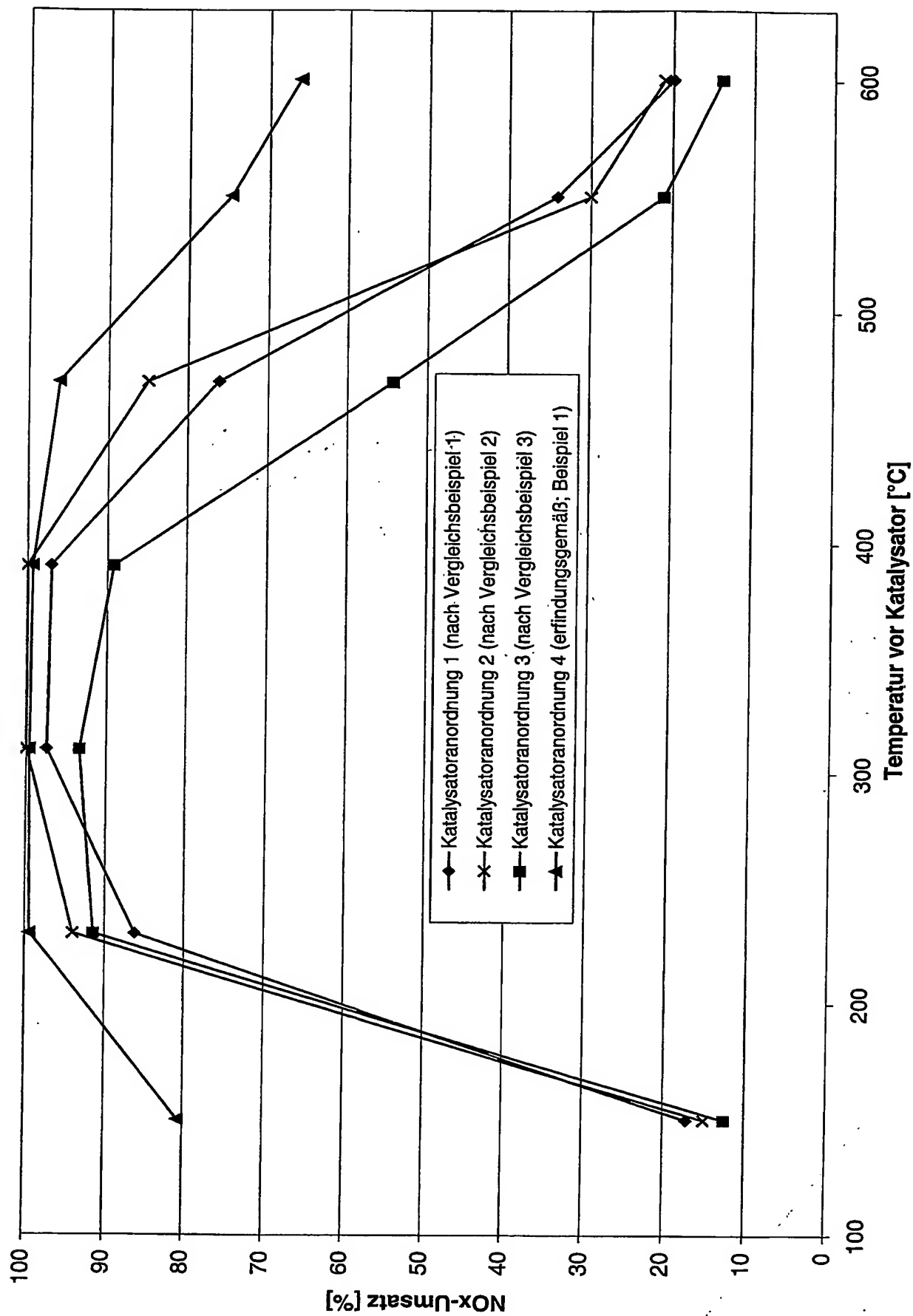
### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Katalysatoranordnung für die Reinigung der Abgase von mager betriebenen Verbrennungsmotoren. Es wird vorgeschlagen, einen dünnwandigen, porösen Trägerkörper auf der einen Seite mit einem Stickoxid-Speicherkatalysator und auf der anderen Seite mit einem SCR-Katalysator zu beschichten. Wird das Abgas durch die katalytischen Beschichtungen und das Trägermaterial hindurchgeführt, so wird eine wesentliche Verbesserung der Stickoxid-Umsetzung erhalten, verglichen mit einer Hintereinanderschaltung der Katalysatoren auf getrennten Trägerkörpern. Als dünnwandige Trägerkörper haben sich Wandflußfilter bewährt.



Figur 1





Figur 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**